

1 DEC 03

PCT/JP 03/16366
19.12.03日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/16366

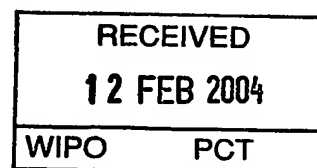
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-379607
[ST. 10/C]: [JP 2002-379607]

出願人
Applicant(s): キヤノンファインテック株式会社

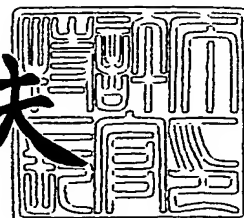


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-129

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 07/02

【発明の名称】 インクジェットプリンター用インク

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

【氏名】 森岡 淳子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

【氏名】 大川 隆行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

【氏名】 山本 智也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

【氏名】 橘 由紀子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

【氏名】 井上 均

【特許出願人】

【識別番号】 000001362

【氏名又は名称】 コピア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115848

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 インクジェットプリンター用インク****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも色材と樹脂とを含む水性インクにおいて、樹脂が、それぞれ少なくとも 1 種の親水性ブロック及び疎水性ブロックを有し、各ブロックがビニルエーテル系ポリマーからなる共重合体であり、かつ、アルミニウム又はアルミニウム化合物を含有することを特徴とするインクジェットプリンター用インク。

【請求項 2】 インク中において、前記樹脂とアルミニウムとのモル比が 1 : 5 ~ 10000 : 3 である請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 3】 インク中において、前記樹脂とアルミニウムとのモル比が 100 : 6 ~ 1000 : 3 である請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用インク。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクを用い、インクジェット記録装置により画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、インクジェットプリンターに好適に使用できる水性インクに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来から画像形成方法としてインクジェット式記録が知られている。画像品位においては高品位画質化が、印刷速度においては高速化及び高速定着性が、エコロギー的側面からは省エネルギー化がより一層求められてきているのが現状である。なかでも定着プロセスの高速化、画像品位における高画質化は大きな課題となってきた。これらを改善するために、反応性色材を用いた低消費エネルギーで高速の定着プロセスが検討され、反応性インクの使用（特許文献 1 参照）や

可逆的熱ゲル化特性をもつ化合物の使用（特許文献2参照）等が提案されているが、高速定着性において改善の余地がある。

【0003】

【特許文献1】

特開平8-253717号公報

【特許文献1】

特開平6-49399号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、上記従来技術の課題を解決し、ノズルからのインキの吐出が安定し、形成される画像の耐擦過性、耐水性、耐マーカ性良好で、インキ（画像）の定着性に優れたインクジェットプリンター用水性インクを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも色材と樹脂とを含む水性インクにおいて、樹脂がそれぞれ少なくとも1種の親水性ブロック及び疎水性ブロックを有し、各ブロックはビニルエーテル系ポリマーからなる共重合体であり、かつ、アルミニウム又はアルミニウム化合物を含有することを特徴とするインクジェットプリンター用インク及び前記のインクを用い、インクジェット記録装置により画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】

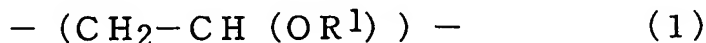
本発明で使用する樹脂及びアルミニウムは、インクが紙等の記録材に付与された後は、記録材に対して色材を定着させる作用をするものである。

本発明で使用する樹脂は、1種類のモノマーからなるホモポリマーでもよいが

、ポリマーの物性を最適化すべく、それぞれ少なくとも1種類の親水性ブロック及び疎水性ブロックからなる共重合体であり、各ブロックがビニルエーテル系重合体からなる共重合体が好ましい。さらに好ましくは、共重合体の形態はブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジエーションポリマー等である。より好ましいのはブロック共重合体であり、ブロック共重合体はそれぞれ1種の親水性ブロック及び疎水性ブロックからなる共重合体、いずれか一方が1種、他方が2種のブロック共重合体等のブロックの存在態様は種々あるが、いずれでもよい。

【0008】

上記樹脂を形成する、疎水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。



上記の一般式(1)において、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表わす。また、芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。 R^1 の炭素数は1～18が好ましい。

【0009】

また R^1 は、 $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_p-R^4$ 若しくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ で表される基でもよい。この場合、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、 R^4 は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素、塩素

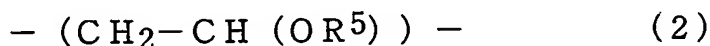
、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 R^4 の炭素数は1～18が好ましい。 p は1～18が好ましく、 m は1～36が好ましく、 n は0または1であるのが好ましい。

【0010】

R^1 及び R^4 において、アルキル基またはアルケニル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイル等であり、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等である。

【0011】

次に、親水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(2)で選ばれる繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。



上記一般式(2)において、 R^5 は、 $-(CH_2-CH_2-O)_k-R^6$ 、 $-(CH_2)_m-(O)_n-R^6$ 、 $-R^7-X$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_k-R^7-X$ 、 $-(CH_2)_m-(O)_n-X$ で表わされる基である。この場合、 R^6 は、水素原子、炭素数1から4までの直鎖または分枝状のアルキル基、及び $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ を表わし、 R^7 はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基またはシクロアルケニレン基のような脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ピリジレン基、ベンジレン基、トルイレン基、キシリレン基、アルキルフェニレン基、フェニレンアルキレン基、ビフェニレン基、フェニルピリジレン基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基(芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい)を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 X は、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれるアニオン性を有する基を表わす。 R^7 の炭素数は1～18が好ましい。 k は1～18が好ましく、 m は1～36が好ましく、 n は0または1であるのが好まし

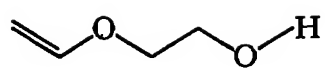
い。

【0012】

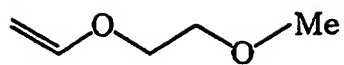
下記に、上記で説明した繰り返し単位を含むモノマー（I-a～I-o）及びポリマー（II-a～II-e）の構造を例示するが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されるものではない。

【0013】

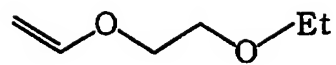
【化1】



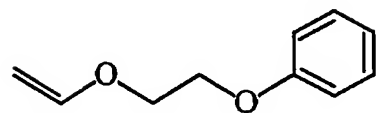
(I-a)



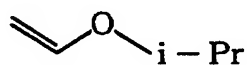
(I-b)



(I-c)



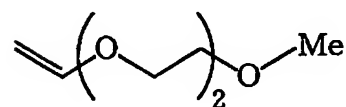
(I-d)



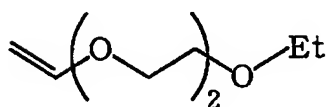
(I-e)



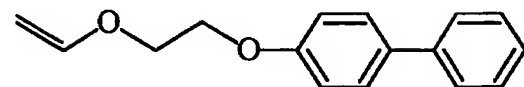
(I-f)



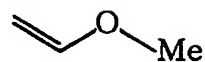
(I-g)



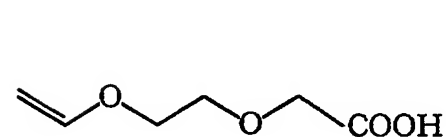
(I-h)



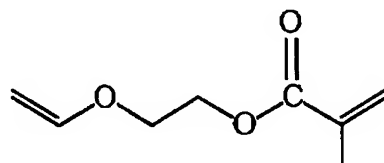
(I-i)



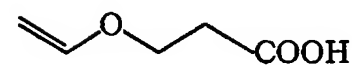
(I-j)



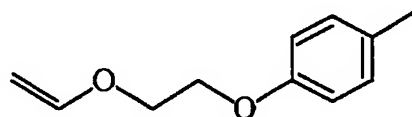
(I-k)



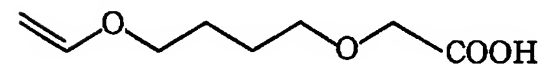
(I-l)



(I-m)



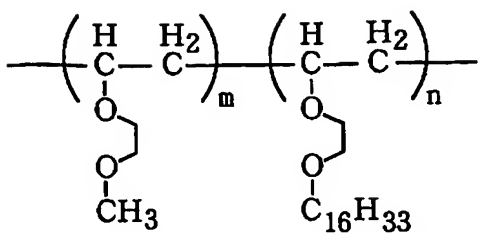
(I-n)



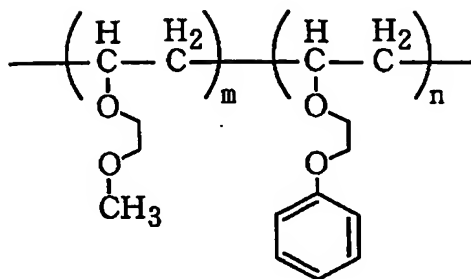
(I-o)

【0014】

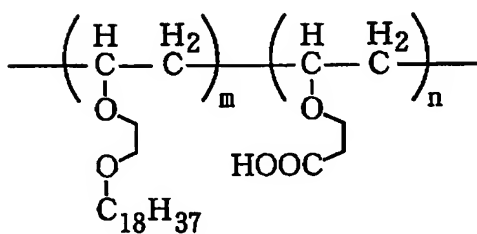
【化2】



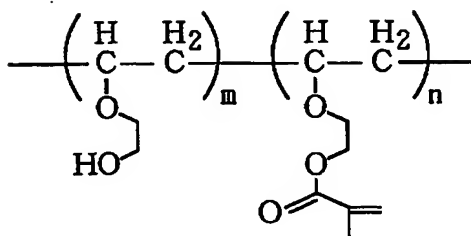
(II-a)



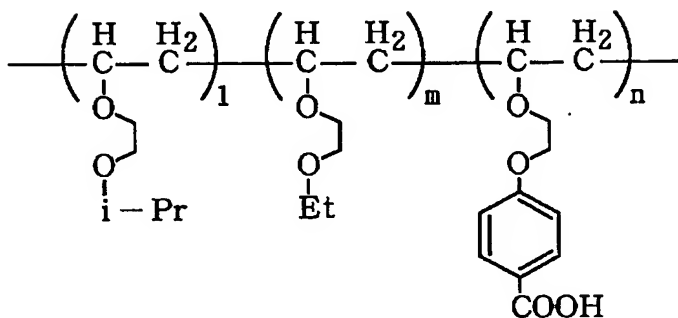
(II-b)



(II-c)



(II-d)



(II-e)

【0015】

更に、ポリビニルエーテルの繰返し単位数 [上記 (II-a) ~ (II-e) においては、m、n、1] は、それぞれ独立に、1~10, 000であることが好ましい。また、その合計が [上記 (II-a) ~ (II-e) においては、m+n+1] が、10~20, 000であることがより好ましい。また、数平均分子量で、500~20,000, 000ものが好ましく、1,000~5,000, 000のものがより好ましく、2,000~2,000, 000のものが最も好ましい。また、これらポリビニルエーテルは、それを他の高分子にグラフト結合さ

せたもの使用しても良いし、他の繰り返し単位構造と共重合されたものを使用しても良い。

【0016】

ビニルエーテル系ポリマーブロックを有する共重合体の合成方法は、特に限定されないが、カチオンリビング重合法を用いることにより長さ（分子量）を正確に揃えたホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、更にはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。

【0017】

本発明のインクジェットプリンター用水性インク、少なくとも色材と前記の樹脂とアルミニウム（アルミニウムイオンも含む）又はアルミニウム化合物を含むものである。

アルミニウム又はアルミニウム化合物は、画像形成の際のインクの定着性に関与する。そのため、樹脂とアルミニウム（アルミニウム化合物はアルミニウムとして）とのモル比は1:5～10000:3が好ましく、更に好ましいモル比は100:6～1000:3が好ましい。

【0018】

樹脂に対してアルミニウムのモル比が少なすぎると、本発明のインクによって形成される画像の耐擦過性、耐水性、耐マーカ性等、インクの記録材への定着性が十分でない場合があり、又、樹脂に対してアルミニウムのモル比が多すぎると、水性インクの吐出安定性が低下する場合がある。アルミニウム化合物としては、アルミを含む有機及び無機の化合物が使用される。例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、チーグラナッタ触媒のアルミニウム化合物等が挙げられる。

【0019】

前記の樹脂とアルミニウム又はアルミニウム化合物の使用で画像を形成した際の定着性、耐水性、耐擦過性が向上するのは、樹脂が有するエーテル部分にカチオン性を有するアルミニウムが作用して樹脂を凝集させることによると考えられ

る。

【0020】

尚、ビニルエーテル系ポリマーの製造において、有機アルミニウム化合物を触媒として使用する場合には、樹脂とアルミニウムを前記のモル比にするために、ポリマーを精製してアルミニウム含有量を低減することが好ましく、酸性水溶液による分液、透析、限外濾過、再沈、吸着剤による吸着等があるが、これに限定されるものではない。また、ポリマー中の残存アルミニウム量が判る場合には、このアルミニウム量も含めたモル比を設定する。

【0021】

本発明で使用する色材は、酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、分散染料、無機顔料、有機顔料、等を用いることができる。より好ましくは、油溶性染料である。
以下に、染料、顔料の例を示すが、これらに限定されるものではない。

(直接染料)

C. I. ダイレクトブラックー17, -19, -22, -32, -38, -51, -62, -71, -108, -146, -154; C. I. ダイレクトイエローー12, -24, -26, -44, -86, -87, -98, -100, -130, -142; C. I. ダイレクトレッツ, -1, -4, -13, -17, -23, -28, -31, -62, -79, -81, -83, -89, -227, -240, -242, -243; C. I. ダイレクトブルーー6, -22, -25, -71, -78, -86, -90, -106, -199; C. I. ダイレクトオレンジー34, -39, -44, -46, -60; C. I. ダイレクトバイオレットー47, -48; C. I. ダイレクトブラウンー109; C. I. ダイレクトグリーンー59等、

【0022】

(酸性染料)

C. I. アシッドブラックー2, -7, -24, -26, -31, -52, -63, -112, -118, -168, -172, -208; C. I. アシッドイエローー11, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61,

-71; C. I. アシッドレッド-1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317; C. I. アシッドブルー-9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254; C. I. アシッドオレンジ-7, -19; C. I. アシッドバイオレット-49等、

【0023】

(反応染料)

C. I. リアクティブブラック-1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39; C. I. リアクティブイエロー-2, -3, -13, -15, -17, -18, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91, -92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -130, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -140, -142, -143, -144, -145, -146, -147, -148, -151, -162, -163; C. I. リアクティブレッド-3, -13, -16, -21, -22, -23, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -63, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -114, -118, -126, -128, -130, -131, -141, -151, -170, -171, -174, -176, -177, -183, -184, -186, -187, -188, -190, -193, -194, -195, -196, -200, -201, -202, -204, -206, -218, -221; C. I. リアクティブブルー-2, -3, -5, -8, -10, -13, -14, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38, -39, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74, -75, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104, -105, -119, -122, -147, -158, -160, -162, -166, -169, -170, -171, -172, -173, -174, -176, -179, -184, -190, -

191, -194, -195, -198, -204, -211, -216, -217; C. I. リアクティブオレンジ-5, -7, -11, -12, -13, -15, -16, -35, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -74, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97, -99; C. I. リアクティブバイオレット-1, -4, -5, -6, -22, -24, -33, -36, -38; C. I. リアクティブグリーン-5, -8, -12, -15, -19, -23; C. I. リアクティブブラウン-2, -7, -8, -9, -11, -16, -17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等、

【0024】

(塩基性染料)

C. I. ベーシックブラック-2; C. I. ベーシックレッド-1, -2, -9, -12, -13, -14, -27; C. I. ベーシックブルー-1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29; C. I. ベーシックバイオレット-7, -14, -27; C. I. フードブラック-1, -2等、

【0025】

(油溶性染料)

C. I. ソルベントイエロー-1, 2, 3, 13, 19, 22, 29, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 47, 62, 63, 71, 76, 81, 85, 86等; C. I. ソルベントレッド35, 36, 37, 38, 39, 40, 58, 60, 65, 69, 81, 86, 89, 92, 97, 99, 100, 09, 118, 119, 122等; C. I. ソルベントブルー14, 24, 26, 34, 37, 39, 42, 43, 45, 48, 52, 53, 55, 59, 67等; C. I. ソルベントブラック5, 8, 14, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 28, 43等、

【0026】

(顔料)

Raven 760 Ultra, Raven 1060 Ultra, Raven 1

080、Raven1100Ultra、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven2500Ultra、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000 ULTRA II、Raven1190 ULTRA II (以上、コロンビアン・カーボン社製) ; Black Pearls L、MOGUL-L、Regal 400R、Regal660R、Regal330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製) ;

【0027】

Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Special Black 550、Printex35、Printex45、Printex55、Printex85、Printex95、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V (以上デグッサ社製) ; No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA600、MA77、MA8、MA100、MA230、MA220、(以上三菱化学社製) 等,

【0028】

C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等; C. I. Pigment

Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等；

【0029】

C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等。

【0030】

以上の色材と樹脂とのインク中における質量比率は、固形分比で1:0.01~1:2であることが好ましい。樹脂量が少なすぎると、本発明のインクによって形成される画像の耐擦過性、耐水性、耐マーカ性等、インクの記録材への定着性が十分でない場合があり、また、樹脂量が多すぎると、水性インクの粘性が高くなり、水性インクの吐出安定性や耐目詰まり性が低下する場合がある。

【0031】

本発明の水性インクは、前記の色材及び樹脂を分散又は溶解させる液媒体が必要であり、該液媒体は少なくとも水溶性の有機溶剤を含んでいてもよい。好ましくは水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を水性インクの液媒体として使用する。本

発明において液媒体に占める水溶性有機溶剤の割合は、例えば、5～50質量%が好ましく、更に好ましくは10～40質量%である。

【0032】

上記水溶性有機溶剤は、本発明のインクに、ノズル部分での乾燥による水性インクの固化を防止するために使用するものであって、具体的には、炭素数1から4のアルキルアルコール類（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等）；ケトン又はケトアルコール類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等）；エーテル類（例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）；ポリアルキレングリコール類（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）；アルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等）；多価アルコール等のアルキルエーテル類（例えば、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等）、さらには*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0033】

特に好ましい水溶性有機溶媒は、グリセリン、多価アルコール（例えば、ジエチレングリコールやエチレングリコール等）であり、グリセリン以外の多価アルコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールやプロピレングリコール等が挙げられる。水性インク中にはこれらの水性有機溶媒を2種類以上混合して用いてもよい。

【0034】

本発明のインクは上記水溶性有機溶剤とともに水を含有する。液媒体に占める水の割合としては、例えば、50～100質量%、更には60～100質量%で

あることが好ましい。また、水としては純水又はイオン交換水を用いることが好ましい。

【0035】

本発明のインク中における色材の水溶性インク全質量に占める割合は、例えば、0.1～20質量%、更には1～10質量%であることが好ましい。色材の量が1質量%未満では印字画像に十分な画像濃度が得られず、色材の量が10質量%を超えると、ノズルにおける目詰り等の吐出安定性が低下するだけで、画像の濃度が特別向上するわけでもない。

【0036】

また、本発明の水溶性インク中における前記樹脂の水溶性インク全質量に占める割合は、例えば、0.001～40質量%、更には0.01～20質量%であることが好ましい。前記樹脂の量が0.01質量%未満では得られる画像の耐擦過性、耐マーカ性等が低下し、一方、前記樹脂の量が20質量%を超えると、水溶性インクの粘性が高くなり、ノズルにおける水溶性インクの見詰り等の吐出安定性が低下する。

【0037】

なお、本発明の水溶性インクには、前記成分以外にも、例えば、界面活性剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤等各種の添加剤を添加してもよい。また、本発明の水溶性インクの粘度は25℃において1.0mPa・s～5.0mPa・sであることが好ましい。

【0038】

【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。なお、以下の記載で「部」又は「%」とあるものは特に断らない限り質量基準である。また、以下の実施例において樹脂の分子量及び分子量分布はGPC (Gel Permeation Chromatography: 東ソー社製HLC-8220GPCを使用)、樹脂の同定はNMR (ブルカー・バイオスピン社製DPX400を使用)により、アルミニウムの濃度はICP発光分析装置 (誘導結合プ

ラズマ発光分析装置) (セイコーインスツルメンツ社製SPS 1700HVを使用) を用いて測定した値である。

【0039】

まず、実施例及び比較例に使用するポリビニルエーテル構造を含むブロック共(1) ABCトリブロックポリマーの合成:

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱して吸着水を除去した。系を室温に戻した後、1-イソブトキシエチルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、及びトルエン11mlを加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、トリブロックポリマーのA成分を合成した。分子量を時分割にGPCを用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、次いでB成分である2-メトキシエチルビニルエーテル12ミリモルを添加することで合成を行い、上記と同様にGPCを用いてモニタリングし、B成分の重合が完了した後、次いでC成分である4-(2-ビニロキシエトキシ)-エチルベンゾエート12ミリモルを添加して合成を行い、重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行った。得られたトリブロックポリマーの同定には、NMR及びGPCを用いて行い、いずれも満足のいくスペクトルを得ることができた(数平均分子量(標準ポリスチレン換算) $M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.3$ (M_w : 重量平均分子量(標準ポリスチレン換算)))。

【0040】

得られた樹脂のアルミニウム量を調整するため、0.6Nの塩酸水溶液で分液し、樹脂とアルミニウムのモル比が表1記載の値となるように精製を行った。アルミニウムのモル数は、アルミニウムの濃度から求めた値である。

【0041】

実施例1~4及び比較例1~4

水性インクは、上記のようにして精製したトリブロックポリマーとアルミニウム及び色材とを表1記載の割合で混合し、10分間攪拌した後、ジエチレングリコール20%、アセチレノールEH0.15%を添加し、最終的に水性インク中

の色材の固形分が5%になるように水を加え、1時間攪拌を行った。

さらに、得られた水性インクを0.2 μm のメンブランフィルター（東洋濾紙社製）を用いて減圧ろ過を行い、実施例及び比較例の水性インクを調製した。

【0042】

表1

	色材	色材／樹脂 (投入濃度)	樹脂／アルミニウム (モル比)
実施例1	C.I.ソルベントイエロー1	5%／5%	100／6
実施例2	C.I.ダイレクトブラック17		
実施例3	C.I.ソルベントイエロー1		1000／3
実施例4	C.I.ダイレクトブラック17		
比較例1	C.I.ソルベントイエロー1		10000／1
比較例2	C.I.ダイレクトブラック17		
比較例3	C.I.ソルベントイエロー1		1／10
比較例4	C.I.ダイレクトブラック17		

【0043】

前記実施例及び比較例のインクを用いて、市販コピー用紙（普通紙）HK原紙〔大昭和製紙社製〕及び光沢紙SP101（キヤノン社製）に記録を行った。画像形成（印字）は、水性インクジェットプリンターF660（キヤノン社製）を用いて行った。印字物の評価は以下のように行った。評価結果を表2に示す。結果は普通紙、光沢紙ともに表2に記載の良好な結果が得られた。

【0044】

（耐擦過性）

印字から12時間以上放置後、印字した紙上にキムワイプを載せ、さらにその上に500g／12.56cm²の重りを載せ、5往復したときの白紙部の汚れや、べた画像、文字印字部の擦れ具合から目視にて観察した。評価基準は下記の通りとして、評価結果を下記表2に示す。

○：白紙部に汚れがなく、べた画像、文字印字部の擦れなし。

△：白紙部にやや汚れがあり、べた画像及び文字印字部にやや擦った跡がある

。

×：白紙部に汚れがあり、べた画像及び文字印字部の一部が擦り取られている

。

【0045】

(耐水性)

印字から12時間以上放置後、印字物を5分間水道水中に静止し、水を乾燥させた後の画像の反射濃度を測定し、耐水性試験前と耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め耐水性の尺度とした。評価基準は下記の通りとして、評価結果を下記表2に示す。

○：画像濃度の残存率が90%以上。

△：画像濃度の残存率が80%以上90%未満。

×：画像濃度の残存率が70%以上80%未満。

【0046】

(耐マーカー性)

ZEBRA社製イエロー蛍光ペンを用い文字印字後12時間以上放置した後に、文字部を通常の筆圧で一度マークし、耐マーカー性を下記の評価基準で評価した。評価結果を下記表2に示す。

○：印字部にしみや白字部分の汚れが認められず、ペン先も汚れていない。

△：白字部分にやや汚れがあり、印字部のしみもややある。

×：白字部分に汚れ、印字部のしみがある。

【0047】

(吐出性)

印字画像の状態及び印字後のインクヘッドのヒーター面を観察し、下記の評価基準で評価した。

○：べた画像部分、文字印字部が充分きれいに印字でき、ヒーター面に堆積物がほとんど見られない。

△：べた画像部分、文字印字部が充分きれいに印字できるが、ヒーター面に堆

積物がややある。

×：べた画像部分、文字印字部がかすれ、ヒーター面に堆積物が多くみられる

。

【0048】

表 2

	耐擦過性		耐水性		耐マーカ性		吐出性
	普通紙	光沢紙	普通紙	光沢紙	普通紙	光沢紙	
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	○	○	○	○	△	△	○
比較例 2	○	○	△	○	△	×	○
比較例 3	—	—	—	—	—	—	×*
比較例 4	—	—	—	—	—	—	×*

* 比較例 3 及び比較例 4 は吐出不良の為、耐擦過性、耐水性、耐マーカ性の評価不可能であった。

【0049】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、耐擦過性、耐水性、耐マーカ性に優れ、またノズルでの吐出安定性の良好なインクジェット用インクが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ノズルからのインキの吐出が安定し、形成される画像の耐擦過性、耐水性、耐マーカー性が良好で、インキ（画像）の定着性に優れたインクジェットプリンター用水性インクを提供すること。

【解決手段】 少なくとも色材と樹脂とを含む水性インクにおいて、樹脂が、それぞれ少なくとも1種の親水性ブロック及び疎水性ブロックを有し、各ブロックがビニルエーテル系ポリマーからなる共重合体であり、かつ、アルミニウム又はアルミニウム化合物を含有することを特徴とするインクジェットプリンター用インク。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-379607

【承継人】

 【識別番号】 000208743

 【氏名又は名称】 キヤノンファインテック株式会社

 【代表者】 片山 肇

【提出物件の目録】

 【物件名】 会社登記簿謄本 1

 【援用の表示】 平成8年特許願第66526号の出願人名義変更届に添付のものを援用する。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-379607
受付番号	50300554869
書類名	出願人名義変更届 (一般承継)
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成15年 5月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 4月 3日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 9 6 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 3 6 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都三鷹市下連雀 6 丁目 3 番 3 号

氏 名

コピア株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 7 9 6 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 8 7 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 2 月 1 5 日

[変更理由]

名称変更

住 所

茨城県水海道市坂手町 5 5 4 0 - 1 1

氏 名

キヤノンアプテックス株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 月 2 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

茨城県水海道市坂手町 5 5 4 0 - 1 1

氏 名

キヤノンファインテック株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.